PCT WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM
Internationales Büro
INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation 7 : H01M 8/10, 4/88

A2

(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: **WO 00/26982**

(43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 11. Mai 2000 (11.05.00)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/DE99/03319

(22) Internationales Anmeldedatum: 15. Oktober 1999 (15.10.99)

(30) Prioritätsdaten:
198 50 119.6 30. Oktober 1998 (30.10.98) DE

(71) Anmelder *(für alle Bestimmungsstaaten ausser US)*: SIEMENS AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; Wittelsbacherplatz 2, D–80333 München (DE).

(72) Erfinder; und
(75) Erfinder/Anmelder *(nur für US)*: DENNERLEIN, Klaus [DE/DE]; Oppelner Str. 11, D–91058 Erlangen (DE). GEBHARDT, Ulrich [DE/DE]; Zedernstr. 18, D–91094 Langensendelbach (DE).

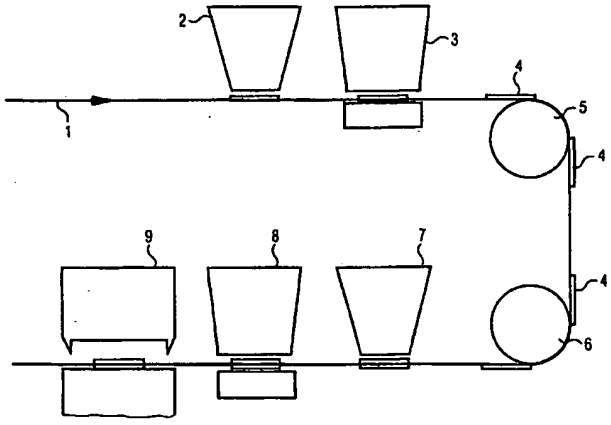
(74) Gemeinsamer Vertreter: SIEMENS AKTIENGESELLSCHAFT; Postfach 22 16 34, D–80506 München (DE).

(81) Bestimmungsstaaten: CA, CN, JP, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).

Veröffentlicht
Ohne internationalen Recherchenbericht und erneut zu veröffentlichen nach Erhalt des Berichts.

(54) Title: IMPROVED DIAPHRAGM ELECTRODE UNIT FOR A PEM FUEL CELL AND METHOD FOR THE PRODUCTION THEREOF

(54) Bezeichnung: VERBESSERTE MEMBRAN-ELEKTRODEN-EINHEIT FÜR EINE PEM-BRENNSTOFFZELLE UND VERFAHREN ZU IHRER HERSTELLUNG



(57) Abstract

The invention relates to a membrane electrode unit for a PEM fuel cell, whereby the active electrode catalyst layer is directly pressed onto the diaphragm in the form of a dry powder. The invention also relates to a low–cost mass production method for said diaphragm electrode unit (ME), whereby the dry catalyst powder is applied to the diaphragm strip using a sieve and is then processed without an additive using a press to form an electrode catalyst layer.

(57) Zusammenfassung

Die Erfindung betrifft eine Membran–Elektroden–Einheit für eine PEM–Brennstoffzelle, bei der die aktive Elektrodenkatalysatorschicht als trockenes Pulver direkt auf die Membran aufgepresst ist. Ausserdem betrifft die Erfindung ein kostengünstiges und massenfertigungstaugliches Herstellungsverfahren für diese Membran–Elektroden–Einheit (ME), bei dem das trockene Katalysatorpulver einfach mit einem Sieb auf das Membranband aufgebracht wird und dann ohne ein Additiv mit einer Presse zu einer Elektrodenkatalysatorschicht verarbeitet wird.

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AL	Albanien	ES	Spanien	LS	Lesotho	SI	Slowenien
AM	Armenien	FI	Finnland	LT	Litauen	SK	Slowakei
AT	Österreich	FR	Frankreich	LU	Luxemburg	SN	Senegal
AU	Australien	GA	Gabun	LV	Lettland	SZ	Swasiland
AZ	Aserbaidschan	GB	Vereinigtes Königreich	MC	Monaco	TD	Tschad
BA	Bosnien-Herzegowina	GE	Georgien	MD	Republik Moldau	TG	Togo
BB	Barbados	GH	Ghana	MG	Madagaskar	TJ	Tadschikistan
BE	Belgien	GN	Guinea	MK	Die ehemalige jugoslawische Republik Mazedonien	TM	Turkmenistan
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland			TR	Türkei
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	ML	Mali	TT	Trinidad und Tobago
BJ	Benin	IE	Irland	MN	Mongolei	UA	Ukraine
BR	Brasilien	IL	Israel	MR	Mauretanien	UG	Uganda
BY	Belarus	IS	Island	MW	Malawi	US	Vereinigte Staaten von Amerika
CA	Kanada	IT	Italien	MX	Mexiko		
CF	Zentralafrikanische Republik	JP	Japan	NE	Niger	UZ	Usbekistan
CG	Kongo	KE	Kenia	NL	Niederlande	VN	Vietnam
CH	Schweiz	KG	Kirgisistan	NO	Norwegen	YU	Jugoslawien
CI	Côte d'Ivoire	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	NZ	Neuseeland	ZW	Zimbabwe
CM	Kamerun			PL	Polen		
CN	China	KR	Republik Korea	PT	Portugal		
CU	Kuba	KZ	Kasachstan	RO	Rumänien		
CZ	Tschechische Republik	LC	St. Lucia	RU	Russische Föderation		
DE	Deutschland	LI	Liechtenstein	SD	Sudan		
DK	Dänemark	LK	Sri Lanka	SE	Schweden		
EE	Estland	LR	Liberia	SG	Singapur		

Beschreibung

Verbesserte Membran-Elektroden-Einheit für eine PEM-Brennstoffzelle und Verfahren zu ihrer Herstellung

Die Erfindung betrifft eine Membran-Elektroden-Einheit für eine PEM-Brennstoffzelle, bei der die aktive Elektrodenkatalysatorschicht als trockenes Pulver direkt auf die Membran aufgepresst ist. Außerdem betrifft die Erfindung ein kostengünstiges und massenfertigungstaugliches Herstellungsverfahren für diese Membran-Elektroden-Einheit (ME).

Bekannt sind ME bei denen der Katalysator als Paste oder Tinte, also unter Zusatz von einem Additiv wie einem Verlaufshilfsmittel, direkt auf die Membran durch Besprühen, Walzen oder mittels Siebdruck aufgebracht ist. Nachteilig an diesen ME ist, daß das Additiv später die Aktivität der Elektrodenkatalysatorschicht beeinträchtigt und ihren Innenwiderstand erhöht, insbesondere wenn es nicht rückstandsfrei entfernt wurde. Außerdem führt ein Additiv immer zur Quellung der Membran und stört damit deren Dimensionsstabilität.

Bekannt sind auch ME, bei denen der Katalysator auf eine Gasleitschicht zwischen die Membran und die aktive Elektrodenkatalysatorschicht aufgebracht ist. Dabei lagert sich ein nicht unbeträchtlicher Anteil an Elektrodenkatalysator in den Poren der Gasleitschicht ein, der dann nicht mehr katalytisch wirksam ist.

Aus der DE 195 09 749 A1 ist ein Verfahren zur Herstellung einer ME bekannt, bei dem das trockene Katalysatorpulver zunächst auf einen Träger aufgebracht und mit diesem dann mit der Membran verpreßt wird. Nachteilig an diesem Verfahren ist erstens, daß ein Träger in die ME eingebaut wird, was einen zusätzlichen Arbeitsschritt bei der Herstellung und einen zusätzlichen Widerstand in der ME nach sich zieht und zweitens, daß die Oberfläche der aktiven Katalysatorschicht durch das

Anpressen der Katalysator-Trägerschicht in bezug auf Porengröße, Volumenkonzentration und/oder Porosität festgelegt ist.

Die bislang bekannten ME verfügen demnach über einen hohen Anteil Katalysator, der in der elektrochemischen Zelle oberflächen-unwirksam bleibt, weil er entweder in den Poren der Gasleitschicht eingelagert ist oder in einem Additiv (d.h. einem Verarbeitungs-Hilfsmittel) eingeschlossen ist.

Entsprechend zu den ME sind auch zwei Typen von Herstellungsverfahren für ME bekannt, erstens die direkte Aufbringung des Katalysators als Paste oder Tinte durch ein Sprüh-, Walz- oder Siebdruckverfahren (im folgenden kurz als (1) bezeichnet)und zweitens die Aufbringung und Verpresssung des Katalysators auf eine Gasleitschicht, die ihrerseits an die Membran anschließt(2).

Beide Verfahren haben den Nachteil, daß sie mehr als einen Arbeitsabschnitt zur Herstellung einer ME brauchen, wie z.B. bei Verfahren (1):

- Herstellung der Paste
- Aufbringung der Paste auf die Membran
- Regeneration des Katalysators aus der Paste (wobei die Teilschritte nicht zwangsläufig nur einen Arbeitsschritt umfassen)

oder bei Verfahren (2)

- Verbindung der fertigen Gasleitschicht mit der Membran,
- Aufbringung des Katalysators auf der Gasleitschicht.

Als "Arbeitsabschnitt" (z.B. Herstellung der Paste) wird die Herstellung eines Zwischenproduktes bezeichnet, wohingegen als "Arbeitsschritt" (z.B. Trocknen der aufgebrachten Schicht) ein Prozeßschritt eines Verfahrens bezeichnet wird, der nicht zwangsläufig zu einem Zwischenprodukt führt.

Aufgabe der Erfindung ist es daher, die Ausnutzung oder Oberflächenwirksamkeit des Katalysators auf der ME und seine elektrochemische Anbindung zu optimieren und ein einfaches (d.h. nur einen Arbeitsabschnitt umfassendes), kostengünstiges und massenfertigungstaugliches Verfahren zur Herstellung einer ME mit optimierter Katalysatorausnutzung zur Verfügung zu stellen.

Diese Aufgabe wird durch eine Membran-Elektroden-Einheit, eine Membran mit beidseitig einer aktiven Elektrodenkatalysatorschicht umfassend, gelöst, bei der die aktive Elektrodenkatalysatorschicht frei von Additiven ist und direkt auf die Membran aufgebracht ist. Außerdem ist Gegenstand der Erfindung ein Verfahren zur kontinuierlichen Herstellung einer Membran-Elektroden-Einheit, folgende Arbeitsschritte umfassend:

- Aufbringen von trockenem Katalysatorpulver auf das Membranband,
- Aufpressen des Katalysatorpulvers und
- Abschneiden der fertigen Membran-Elektroden-Einheiten.

Bei der Ausgestaltung der Erfindung, die eine Nafion-15™ einer Dicke von etwa 130-140 µm als Membran haben, läßt sich die Verringerung des Innenwiderstandes durch den Einsatz der Erfindung bei der Herstellung der ME auf ca. 15% schätzen. Der Innenwiderstand beträgt bei den herkömmlich mit dieser Membran hergestellten ME ungefähr 130 $m\Omega*cm^2$ und verringert sich bei Anwendung der Erfindung entsprechend auf ca. 110 $m\Omega*cm^2$.

Eine Ausführungsform des Verfahrens ist, daß in einem kontinuierlichen Verfahren zunächst eine Seite der Membran mit Katalysator belegt wird, dann das Membranband über Umlenkrollen gewendet wird, bevor die andere Seite mit Katalysator belegt wird.

Vorteilhafterweise wird der Katalysator mit einem Sieb auf das Membranband aufgerüttelt. Durch die Kontur des Siebes, wie z.B. eckig, insbesondere rechteckig oder quadratisch, wird dabei die geometrische Abmessung der Kathode und/oder Anode realisiert.

Bei einer weiteren Ausführungsform des Verfahrens wird durch ein zusätzliches Sieb eine Fraktionierung des Katalysators möglich. Dadurch kann eine ME mit Schichtaufbau bzgl. Volumenkonzentration und/oder Porosität des Elektrodenkatalysators realisiert werden.

Durch den Einsatz verschiedener Siebe kann eine unterschiedliche Struktur der Oberfläche der aktiven Katalysatorschicht realisierbar sein. Dabei ist die Porosität bewirkt durch Porenstruktur, Porengröße und/oder Volumenkonzentration variabel je nach Anforderung gestaltbar.

Ein Katalysatorträger kann nach der Herstellung auf die ME aufgebracht werden.

Bei einer vorteilhaften Ausführungsform des Verfahrens wird das Membranband während der Bearbeitung feucht gehalten. Dies kann z.B. durch Sprühvorrichtungen und/oder Wasserfilme erfolgen. Vorteilhaft dabei ist, daß die feuchte Membran eine konstante Form hat, die sie auch beim Betrieb in der elektrochemischen Zelle hat. Deshalb ist Dimensionsstabilität gegeben und es müssen keine Volumenänderungen durch Quellung oder Trocknung (wie das bei den bekannten Verfahren, die etliche Temper- und/oder Trocknungsschritte während der Herstellung unterlaufen, der Fall ist) einkalkuliert werden.

Bei einer anderen vorteilhaften Ausgestaltung der Erfindung ist der Katalysator, z.B. der Pt-Katalysator, entsprechend seiner Anforderung (Kathode oder Anode etc.) vorbehandelt worden. So können z.B. hydrophobe Katalysatoren wie tefloni-

sierte und/oder nafionisierte Pt-Katalysatoren zum Einsatz kommen.

Im folgenden wird das Verfahren noch anhand eines Ausführungsbeispiels näher erläutert:

Die einzige Figur zeigt schematisch die einzelnen Arbeitsschritte:

Von links kommt das Membranband 1 unter das erste Sieb 2, in dem, evtl. vorbehandeltes, trockenes Katalysatorpulver ist. Durch das Sieb 2 wird je nach Verweilzeit und Rüttelintensität eine vorbestimmte Menge des trockenen Katalysatorpulvers auf das Membranband aufgebracht. Nach der Belegung mit Katalysatorpulver wird durch die Presse 3 die Elektrodenkatalysatorschicht auf dem Membranband 1 hergestellt. Das Membranband 1 mit der fertigen Elektrodenkatalysatorschicht 4 wird dann über die Umlenkrollen 5 und 6 umgedreht, so daß die andere, noch unbelegte Seite des Membranbandes 1 unter das zweite Sieb 7 zu liegen kommt. Dort wird wieder ein u.U. vorbehandeltes und trockenes Katalysatorpulver, in einer durch Verweilzeit und Rüttelintensität einstellbaren Menge auf die Membran 1 aufgebracht. Durch die Presse 8 entsteht wieder eine fertige Elektrodenkatalysatorschicht auf dem Membranband 1. Am Ende des Verfahrens wird nur noch mit der Stanze 9 aus dem Membranband 1 eine fertige ME ausgestanzt.

Die Erfindung beschreibt eine einfache Bandfertigung von ME. Durch die Aufbringung des trockenen Katalysatorpulvers mit einem Sieb auf die Membran wird eine optimale elektrolytische Anbindung des Katalysators an die Membran erreicht, die eine Verringerung des Innenwiderstandes der ME in der elektrochemischen Zelle zur Folge hat.

Mit dem Verfahren ist es möglich, die Membran während der Bearbeitung ohne großen Aufwand feucht zu halten.

Patentansprüche

1. Membran-Elektroden-Einheit, eine Membran und beidseitig eine aktive Elektrodenkatalysatorschicht umfassend, bei der die aktive Elektrodenkatalysatorschicht frei von Additiven ist und direkt auf die Membran aufgebracht ist.

2. Verfahren zur kontinuierlichen Herstellung einer Membran-Elektroden-Einheit, folgende Arbeitsschritte umfassend:
- Aufbringen von trockenem Katalysatorpulver auf das Membranband,
- Aufpressen des Katalysatorpulvers und
- Abschneiden der fertigen Membran-Elektroden-Einheiten.

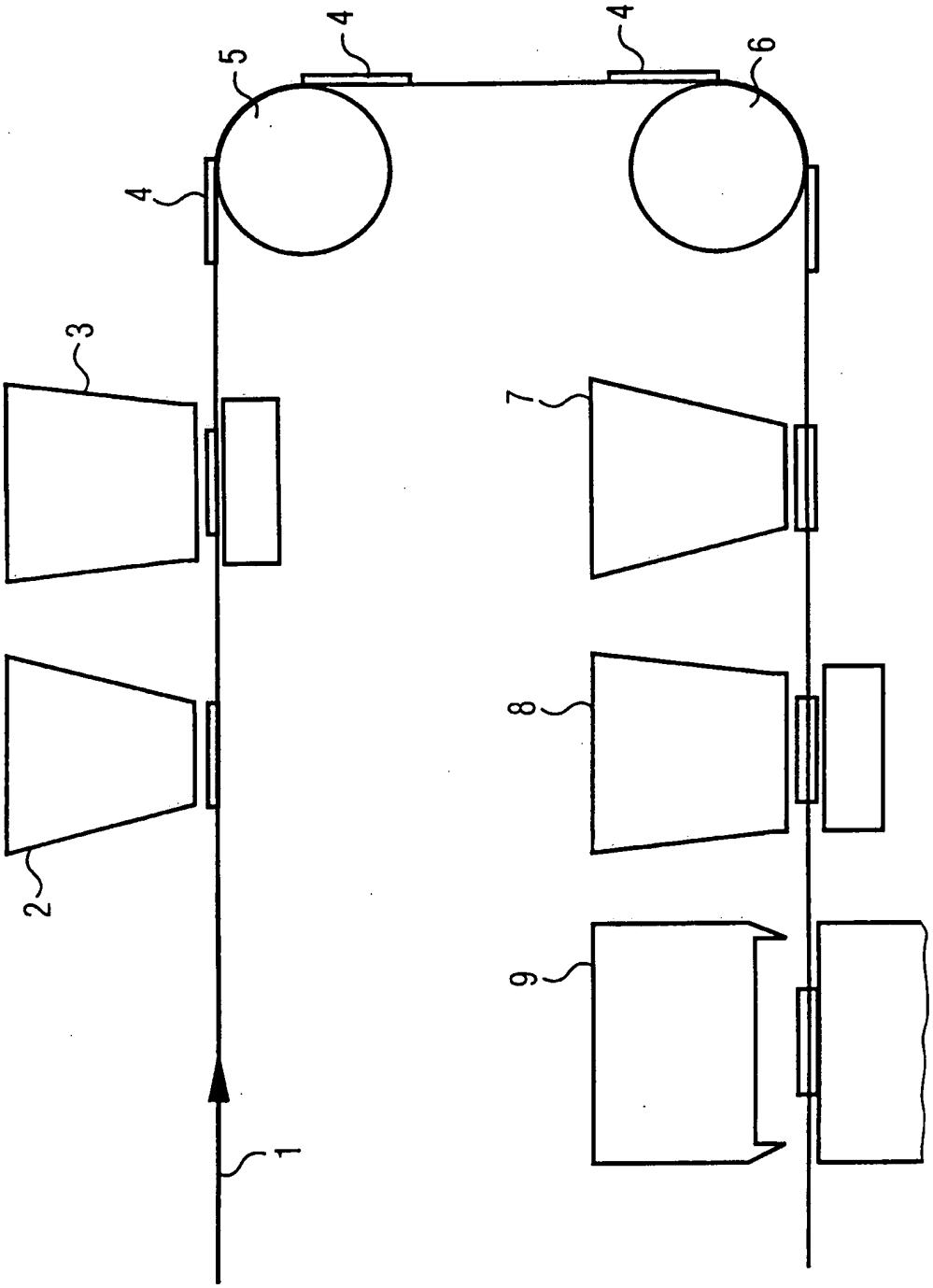
3. Verfahren nach Anspruch 2, folgende Schritte umfassend:
- Aufbringen von trockenem Katalysatorpulver auf die erste Seite des Membranbandes,
- Aufpressen des Katalysatorpulvers,
- Wenden des Membranbandes über Umlenkrollen,
- Aufbringen von trockenem Katalysatorpulver auf die andere Seite des Membranbandes,
- Aufpressen des Katalysatorpulvers und
- Abschneiden der fertigen Membran-Elektroden-Einheit.

4. Verfahren nach einem der Ansprüche 2 oder 3, bei dem das trockene Katalysatorpulver durch ein Sieb auf das Membranband aufgerüttelt wird.

5. Verfahren nach einem der Ansprüche 2 bis 4, bei dem das Membranband während der Verarbeitung feucht gehalten wird.

6. Verfahren nach einem der Ansprüche 2 bis 5, bei dem über ein zusätzliches Sieb der Katalysator fraktioniert aufgebracht wird, so daß ein Schichtaufbau der Elektrodenkatalysatorschicht realisiert wird.

7. Verfahren nach einem der Ansprüche 2 bis 6, bei dem das Katalysatorpulver vor seiner Aufbringung vorbehandelt wurde.


4
4
5
6
4
3
7
8
2
9
1